

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-106209
(P2000-106209A)

(43)公開日 平成12年4月11日(2000.4.11)

(51)Int.Cl.⁷
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

テーマコード* (参考)
A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平10-278262

(22)出願日 平成10年9月30日(1998.9.30)

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 林 剛史

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三
井化学株式会社内

(72)発明者 丹 弘明

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三
井化学株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ12 AK03 AL01 AL02 AL06
AL12 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 BJ02 BJ14 DJ08 DJ09
HJ02

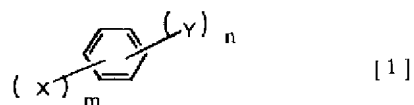
(54)【発明の名称】 非水電解液および非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 安全性に優れ、かつ電池特性に優れた非水電解液を提供する。

【解決手段】 下記一般式〔1〕で表されるフッ素含有芳香族化合物を含む非水溶媒と、電解質とからなることを特徴とする非水電解液。

【化1】

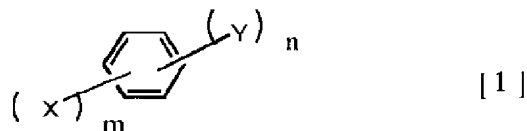


(式中、Xは、炭素数1～10の炭化水素基、または酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子から選ばれる少なくとも1種を含む炭素原子数0～10の基、または塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を示し、Yは、フッ素原子を少なくとも1つ以上含む炭素原子数1～5の含フッ素炭化水素基を示し、nは1～5の整数であり、mは0～3の整数であり、m+n≤6である。)

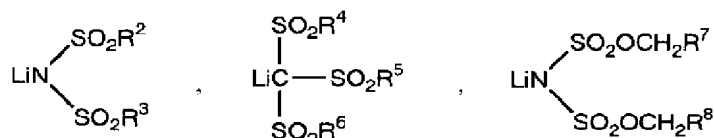
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で表されるフッ素含有芳香族化合物を含む非水溶媒と、電解質とからなることを特徴とする非水電解液。

【化1】



（式中、Xは、炭素数1～10の炭化水素基、または酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子から選ばれる少なくとも1種を含む炭素原子数0～10の基、または塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を示し、Yは、フッ素原子



（式中、R¹～R⁸は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である）から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液と、

負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化スズ、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能なシリコン、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化チタンのいずれかを含む負極と、

正極活物質として、リチウムと遷移金属との複合酸化物を含む正極とを含む非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、フッ素含有芳香族化合物を含む非水電解液に関し、さらに詳しくは、安全性に優れ、かつ充放電特性に優れた非水電解液二次電池を提供しうる非水電解液に関する。また、本発明は、このような非水電解液を含む非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 近年、アルカリ金属の酸化・還元反応を利用した二次電池が盛んに研究されている。特にリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料を負極に使用し、リチウムと金属との複合酸化物を正極に使用した電池は、リチウムイオン電池と呼ばれ、小型で、軽量であり、かつエネルギー密度が高いため、急速に利用分野が拡大している。ところで、カメラ一体型VTR、携帯電話、ラップトップコンピュータ等の新しいポータブル電子機器が次々出現する中、このようなボー

を少なくとも1つ以上含む炭素原子数1～5の含フッ素炭化水素基を示し、nは1～5の整数であり、mは0～3の整数であり、m+n≤6である。）

【請求項2】 前記非水溶媒が、環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルを含むことを特徴とする請求項1に記載の非水電解液。

【請求項3】 環状炭酸エステルが、炭素数が2～5のアルキレン基を含む環状炭酸エステル化合物であり、鎖状炭酸エステルが、炭素数が1～5の炭化水素基を含む鎖状炭酸エステル化合物であることを特徴とする請求項2に記載の非水電解液。

【請求項4】 電解質が、LiPF₆、LiBF₄、LiOS O₂R¹、

【化2】

ダブル電子機器のさらなる機能向上を達成するため、リチウムイオン電池には、エネルギー密度を高めたり、放電電流を大きくするなどの性能向上が望まれている。

【0003】 このようなリチウムイオン電池において、正極と負極との間のリチウムイオンのやり取りを行うために、非水電解液が用いられている。リチウムイオン電池は、電極の電位が高いため、水を溶媒とするものでは、加水分解してしまうため、通常、非水溶媒に、アルカリ金属塩を溶解したものが使用されている。

【0004】 非水溶媒としては、アルカリ金属塩を溶解しやすく、かつ電気分解しにくい極性非プロトン性の有機溶媒が使用されており、代表的なものとして、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの炭酸エステル類、γ-ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチルなどのエステル類、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソランなどのエーテル類などが挙げられる。また溶解されるアルカリ金属塩としては、LiPF₆、LiBF₄、LiN(CF₃SO₂)₂、LiClO₄、LiCF₃SO₃などのリチウム塩が挙げられる。

【0005】 このような非水電解液には、使用される電池の放電性能を向上させるため、導電性が高く、粘度が低いことが望まれる。また、充放電を繰り返すことによって、電池性能が劣化しないように、正極・負極に対して、化学的かつ電気化学的に安定であることが望まれている。

【0006】 また、このような非水電解液の多くは可燃性であるため、電池から非水電解液が漏液したときに、着火爆発したり、燃焼したりすることも想定され、非水電解液の安全性の向上も望まれている。このため、たと

えば、非水電解液に難燃性のリン酸エステルを添加するもの（特開平8-22839 号公報参照）、ハロゲン化合物を使用するもの（特開昭63-248072号公報参照）などが提案されている。ハロゲン化合物のうち、とくにフッ素化合物は、電気化学的安定性が高く、かつ引火点が高いなどの性質を有している。

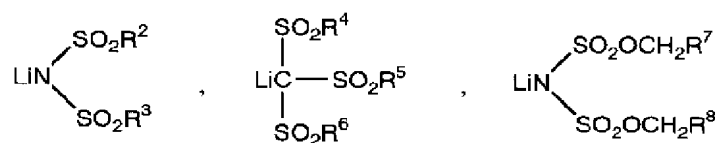
【0007】また、電池に万が一の事故が起こり、電池内部でショートしたり、過充電によって電解液が電気分解したり、あるいは外部からの高温に晒されたりしたときに、電池に貯えられたエネルギーが熱として放出され、いわゆる熱暴走が起こる場合がある。このため、市販の電池では、過充電防止、過電流防止、内部温度上昇時のセパレータによるシャットダウンなどの対策が十分に図られているが、非水電解液にも、さらに安全性を向上させることが望まれている。

【0008】電池が熱暴走に至るプロセスは、何らかの原因で、電極と電解液との化学反応が開始する温度に上昇し、この化学反応の発熱速度が、電池の放熱速度を上まわったときに、発熱による温度上昇がとまらなくなり、熱暴走にいたるといことが知られている。このような熱暴走を起こりにくくするには、電解液と電極との発熱速度を低下させることが有効な対策となる。

【0009】以上のような事情を鑑み、本発明者らは、上記課題を達成するべく、鋭意検討したところ、特定のフッ素含有芳香族化合物を含む非水溶媒を使用することで、発熱速度を大きくする原因の1つであった正極と電解液との反応速度が小さい電解液が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、安全性に優



（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である）から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0014】本発明に係る非水電解液二次電池は、前記非水電解液と、負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化スズ、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能なシリコン、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化チタンのいずれかを含む負極と、正極活物質として、リチウムと遷移金属との複合酸化物を含む正極とからなる。

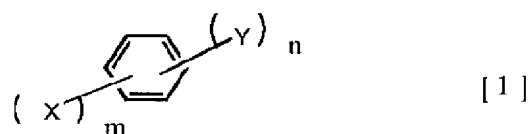
【0015】

れ、かつ電池特性に優れた非水電解液および該非水電解液を含む非水電解液二次電池を提供することを目的としている。

【0011】

【発明の概要】本発明に係る非水電解液は、下記一般式〔1〕で表されるフッ素含有芳香族化合物を含む非水溶媒と、電解質とからなることを特徴としている。

【化3】



【0012】（式中、Xは、炭素数1～10の炭化水素基、または酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子から選ばれる少なくとも1種を含む炭素原子数0～10の基、または塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を示し、Yは、フッ素原子を少なくとも1つ以上含む炭素原子数1～5の含フッ素炭化水素基を示し、nは1～5の整数であり、mは0～3の整数であり、 $m+n \leq 6$ である。）

また、前記非水溶媒は、環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルを含んでいることが好ましく、環状炭酸エステルは、炭素数が2～5のアルキレン基を含む環状炭酸エステル化合物であり、鎖状炭酸エステルは、炭素数が1～5の炭化水素基を含む鎖状カーボネート化合物であることが好ましい。

【0013】また電解質は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiOSO_2R^1 、

【化4】

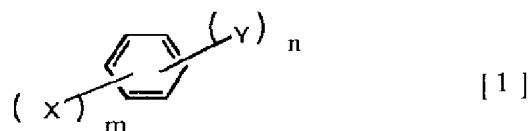
【発明の具体的説明】以下、本発明に係る非水電解液および非水電解液二次電池について具体的に説明する。

【0016】「非水電解液」本発明に係る非水電解液は、必須成分としてフッ素含有芳香族化合物を含む非水溶媒と、電解質とからなる。

【0017】まず非水電解液を構成する各成分について説明する。

「フッ素含有芳香族化合物」本発明では、フッ素含有芳香族化合物としては、下記一般式〔1〕で表される化合物が使用される。

【化5】



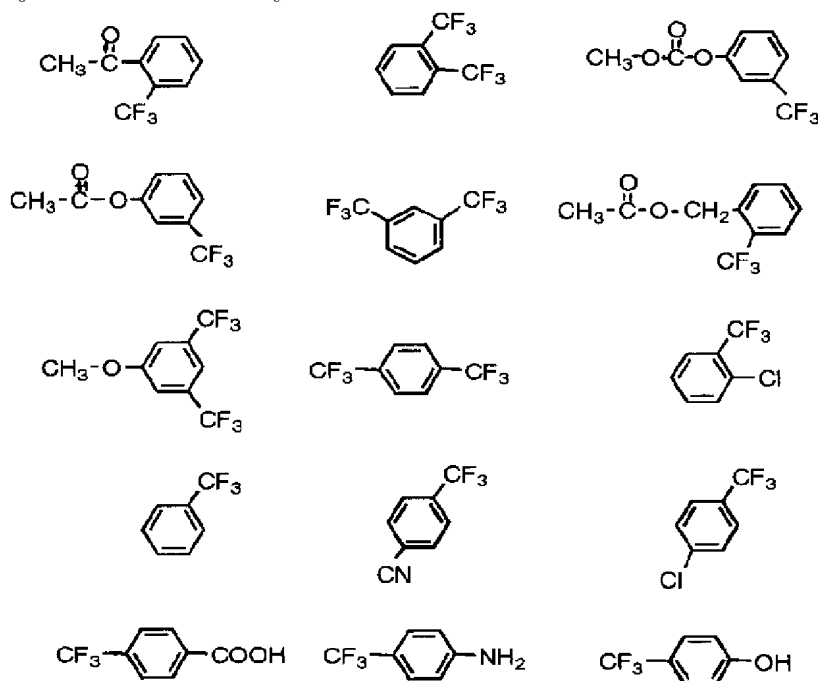
(式中、Xは、炭素数1～10の炭化水素基、または酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子から選ばれる少なくとも1種を含む炭素原子数0～10の基、または塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を示し、Yは、炭素原子数1～5のフッ素置換炭化水素基を示し、nは1～5の整数であり、mは0～3の整数であり、 $m+n \leq 6$ である。)

一般式[1]中のXの炭化水素基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基が挙げられるが、具体的にはメチル基($-\text{CH}_3$)、エチル基($-\text{CH}_2\text{CH}_3$)、n-プロピル基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、イソプロピル基($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、ブチル基($-\text{C}_4\text{H}_9$)、フェニル基、p-ト-ブチルフェニル基、p-オクチルフェニル基、p-ノニルフェニル基が例示でき、この中では、メチル基($-\text{CH}_3$)、エチル基($-\text{CH}_2\text{CH}_3$)、n-プロピル基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、イソプロピル基($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、n-ブチル基、フェニル基が好ましい。

【0018】酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子から選ばれる少なくとも1種を含む炭素原子数0～10の基としては具体的に、 $-\text{OH}$ (水酸基)、 $-\text{OCH}_3$ (メトキシ基)、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (エトキシ基)、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ (アミノ基)、 $-\text{NHC}$
 H_3 、 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{S}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{SO}$

$2-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OPO}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $-\text{OCOOCH}_3$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{COCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ などが挙げられる。この中では特に $-\text{OCH}_3$ (メトキシ基)、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (エトキシ基)、 $-\text{OCOOCH}_3$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ が好ましい。式[1]中のYの炭素原子数1～5のフッ素置換炭化水素基は炭素数1～5の炭化水素基の少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換された基であり、具体的には、具体的にはモノフルオロメチル基($-\text{CH}_2\text{F}$)、ジフルオロメチル基($-\text{CHF}_2$)、トリフルオロメチル基($-\text{CF}_3$)、2-フルオロエチル基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$)、2, 2-ジフルオロエチル基($-\text{CH}_2\text{CHF}_2$)、2, 2, 2-トリフルオロエチル基($-\text{CH}_2\text{CF}_3$)、1, 1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチル基($-\text{CF}_2\text{CF}_3$)、3-フルオロプロピル基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$)、3, 3-ジフルオロプロピル基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2$)、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$)、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基($-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)、 $-(\text{CF}_2)_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_5\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、が挙げられるが、この中では特にモノフルオロメチル基($-\text{CH}_2\text{F}$)、ジフルオロメチル基($-\text{CHF}_2$)、トリフルオロメチル基($-\text{CF}_3$)、2, 2, 2-トリフルオロエチル基($-\text{CH}_2\text{CF}_3$)が好ましい。一般式[1]で表されるフッ素含有芳香族化合物としては、たとえば以下に示す化合物が挙げられる。

【化6】



【0019】本発明で使用されるフッ素含有芳香族化合物

物中のフッ素原子数は、少なくとも1以上であればよい

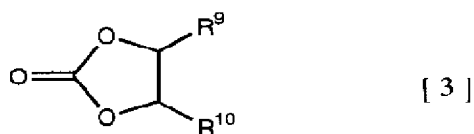
が、好ましくは1～10、特に好ましくは1～6である。フッ素原子数が1～10の範囲にあるとフッ素含有芳香族化合物と後述する環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステルなどの非水溶媒との相溶性が良好となるという利点がある。

【0020】このようなフッ素含有芳香族化合物は、物理的に安全で、熱分解されにくく、難燃性で電気化学的な酸化・還元を受けにくいという特性を有している。

〔非水溶媒〕上記フッ素含有芳香族化合物単独で、非水電解液用の非水溶媒として使用することもできるが、炭酸エステル等の他の非水溶媒との混合溶媒として用いることもできる。。この場合電池の安全性を向上させるためには前記フッ素含有芳香族化合物は、非水溶媒中に、0.1～100重量%、好ましくは1～90重量%、さらに好ましくは20～70重量%の量で含まれていることが望ましい。本発明に係る非水電解液では、イオン伝導度向上の面から、特に上記フッ素含有芳香族化合物と環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルを含む混合溶媒を使用することが好ましい。

【0021】〔環状炭酸エステル〕本発明で使用する環状炭酸エステルとしては、たとえば下記一般式〔3〕で表されるカーボネート類が挙げられる。

〔化7〕



【0022】ここで、R⁹、R¹⁰は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、直鎖状、分枝状、環状のアルキル基、またはこれらのアルキル基の水素の一部または全部を塩素または臭素の少なくとも1種で置換したハロゲン置換アルキル基を示す。直鎖状アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素数1～4の直鎖状アルキル基が好ましい。分枝状アルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などの炭素数3～10、特に炭素数3～6の分枝状アルキル基が好ましい。。環状アルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基などの炭素数5～10の環状アルキル基が好ましい。

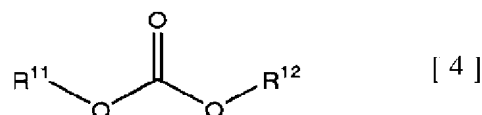
【0023】また、環状炭酸エステルとしては、上記式〔3〕で表される5員環化合物のみならず6員環化合物であってもよい。このような上記式〔3〕で表される環状炭酸エステルとして、具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,3-プロピレンカーボネート、1,3-ブチレンカーボネート、2,4-ペンチレンカーボネート、1,3-ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。また、前記プロピレン

炭酸エステルなどのメチル基が水素の一部または全部をフッ素、塩素または臭素の少なくとも1種で置換したハロゲン置換環状炭酸エステルを用いることができる。

【0024】本発明では、環状炭酸エステルとして、炭素数が2～5のアルキレン基を含むものが好ましく、特に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。このような環状炭酸エステルは2種以上を混合して使用することもできる。

〔鎖状炭酸エステル〕鎖状炭酸エステルとしては、下記一般式〔4〕で表される炭酸エステル類が挙げられる。

〔化8〕



【0025】式中、R¹¹、R¹²は、互いに同一でも異なっても良く、直鎖状、分枝状、環状のアルキル基、またはこれらのアルキル基の水素の一部または全部をフッ素、塩素、臭素の少なくとも1種で置換したハロゲン置換アルキル基である。直鎖状アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素数1～4の直鎖状アルキル基が好ましい。分枝状アルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などの炭素数3～10の分枝状アルキル基が好ましい。。環状アルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基などの炭素数5～10の環状アルキル基が好ましい。

【0026】このような鎖状炭酸エステルとして、具体的には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジn-プロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどが挙げられる。このような鎖状炭酸エステルのうち、本発明では、炭素数が1～5の炭化水素基を含む鎖状炭酸エステルが好ましく、とくにジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートが好ましい。

〔溶媒組成〕

【0027】非水溶媒としてフッ素含有芳香族化合物またはフッ素含有芳香族化合物と前記環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルとの混合溶媒を用いる場合は、非水溶中にフッ素含有芳香族化合物は0.1～100重量%、好ましくは1～90重量%、特に好ましくは20～70重量%の量で含まれていることが望ましく、また前記環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルは非水溶媒中に0～99.9重量%、好ましくは10～99重量%、特に好ましくは30～80重量%の量で含まれていることが望ましい。

【0028】上記組成の非水溶媒を用いた非水電解液は、正極と電解液との反応性が低くなり、電池の安全性

を向上させることができる。即ち、上記のような溶媒組成の非水溶媒を含む非水電解液は、充電状態にある正極と混合したときの最大発熱速度が、フッ素含有エーテル化合物を含んでいない非水電解液と比べて、約1/10以下に低下する。

【0029】なお、最大発熱速度は、発熱反応（本発明では、正極と非水電解液との反応）における、最大の発熱速度を表し、同条件で最大発熱速度を測定した場合、最大発熱速度が小さいものは温度上昇が緩やかで安全である。これに対し、最大発熱速度が大きいものは、温度上昇が急激であり、たとえば充分な冷却設備が備えていないと、発熱速度が吸熱速度を上回り、反応物質が熱暴走するという危険性を含んでいる。

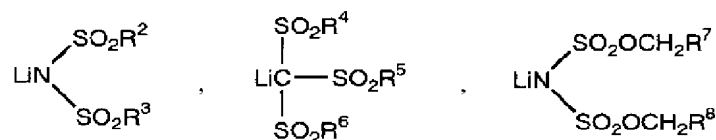
【0030】このような最大発熱速度は、アクセレレーティングカロリーメータ（以後、ARCと称す）を用いて、測定される。なおARCは、反応性化学物質の危険性を評価する手法の1つである（Thermochimica Acta, 37(1980), 1-30）。ARCは、反応性物質を徐々に昇温し、反応性物質から発生する反応熱を検知すると、周囲の温度を反応性物質の温度上昇と一致させて上昇させ、反応性物質を断熱状態におくものであり、これによって、反応性物質の自己発熱分解が忠実に再現される。また本発明で非水溶媒としてフッ素含有芳香族化合物またはフッ素含有芳香族化合物と前記環状炭酸エステルおよび/または鎖状炭酸エステルとの混合溶媒を用いる場合、前記環状炭酸エステルと前記鎖状炭酸エステルとの

量比は0:100~100:0、好ましくは20:80~80:20（何れも重量比）である

【0031】〔他の溶媒〕本発明に係る非水電解液では、非水溶媒として、上記以外の他の溶媒を含んでいてもよく、他の溶媒としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、3-メチル- γ -ブチロラクトン、2-メチル- γ -ブチロラクトンなどの環状エステル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、吉草酸メチルなどの鎖状エステル、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキサラン、2-メチル-1,3-ジオキサランなどの環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジプロピルエーテルなどの鎖状エーテル、スルホラン、硫酸ジメチルなどのような含イオン化合物、トリメチルリン酸、トリエチルリン酸などの含リン化合物を挙げることができる。これらの溶媒は、1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0032】〔電解質〕本発明で使用される電解質としては、通常、非水電解液用電解質として使用されているものであれば、特に限定されることなく使用することができる。具体的には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 Li_2SiF_6 、 LiOSO_2R^1 、

【化9】

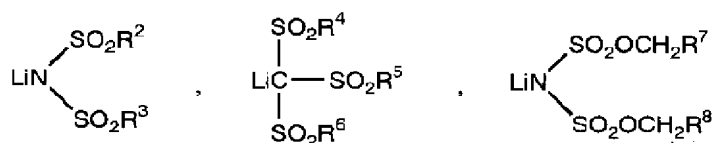


【0033】（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1~6のパーフルオロアルキル基である）などのリチウム塩、およびこれらのリチウムがアルカリ金属に置換されたアルカリ金属塩などが挙げられる。これらは、1種または2種以上混合して

使用することができる。

【0034】これらのうち、特に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiOSO_2R^1 、

【化10】



が好ましい。

【0035】このような電解質は、通常、0.1~3.0モル/リットル、好ましくは0.5~2.0モル/リットルの濃度で、非水電解液中に含まれていることが望ましい。

【0036】〔非水電解液二次電池〕本発明に係る非水電解液二次電池は、前記非水電解液と、負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料、リチウムイオンの

ドーブ・脱ドーブが可能な酸化スズ、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能なシリコン、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化チタンのいずれかを含む負極と、正極活物質として、リチウムと遷移金属との複合酸化物を含む正極とから構成される。

【0037】このような非水電解液二次電池は、たとえば円筒型非水電解液二次電池に適用できる。円筒型非水電解液二次電池は、図1に示すように負極集電体9に負極活物質を塗布してなる負極1と、正極集電体10に正

極活物質を塗布してなる正極2とを、非水電解液を注入されたセパレータ3を介して巻回し、巻回体の上下に絶縁板4を載置した状態で電池缶5に収納してなるものである。電池缶5には、電池蓋7が封口ガasket6を介してかしめることにより取り付けられ、それぞれ負極リード11および正極リード12を介して負極1あるいは正極2と電氣的に接続され、電池の負極あるいは正極として機能するように構成されている。なおセパレータは多孔性の膜である。

【0038】この電池では、正極リード12は、電流遮断用薄板8を介して電池蓋7との電氣的接続が図られていてもよい。このような電池では、電池内部の圧力が上昇すると、電流遮断用薄板8が押し上げられ変形し、正極リード12が上記薄板8と溶接された部分を残して切断され、電流が遮断される。

【0039】このような負極1を構成する負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料のいずれを用いることができる。これらのうちで、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料を用いることが好ましい。このような炭素材料としてはグラファイトでも非晶質炭素でもよく、活性炭、炭素繊維、カーボンブラック、メソカーボンマイクロビーズ等あらゆる炭素材料を用いることができる。

【0040】また正極2を構成する正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiNixCo(1-x)O_2 等のリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物、 V_2O_5 などを用いることができる。

【0041】なお本発明に係る非水電解液二次電池は、電解液として以上説明した非水電解液を含むものであり、電池の形状および形態等は前記図1に限定されず、コイン型、あるいは角型などであってもよい。

【0042】

【発明の効果】本発明に係る非水電解液は、フッ素含有エステル化合物を含み、かつ特定の溶媒組成の非水溶媒を使用しているので、正極との反応による発熱速度が低く、安全性に優れている。またこのような非水電解液は、イオン伝導性が実用レベルにあり、しかも電解質の分離することなどが無い。このような非水電解液は、リチウムイオン二次電池用電解液として好適に使用することができる。

【0043】

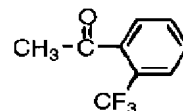
【実施例】以下、本発明について実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明は、これら実施例により何等限定されるものではない。

【0044】

【実施例1】非水電解液の調製

エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)と下記一般式で表されるフッ素含有芳香族化合物とを、プロピレンカーボネート：ジメチルカーボネート：フッ素含有芳香族化合物(重量比)=15:15:70となるように混合した非水溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットルとなるように溶解して非水電解液を調製した。

【化11】



【0045】最大発熱速度測定用正極の作製
 LiCoO_2 とPVDF(ポリ(フッ化ビニリデン))とグラファイトとを、91:3:6の重量比となるように混合し、NMPでスラリー状としたものアルミ箔に塗布し、乾燥したのちプレスして正極を作製した。こうして得られた正極と、Li負極と、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとが体積比1:1で混合された溶媒に LiPF_6 を1モル/リットルとなるように溶解した充電用非水電解液(エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとが体積比1:1で混合された溶媒に LiPF_6 を1モル/リットルとなるように溶解したもの)を使用して、4.4Vで定電圧充電を行った。充電したのち、2時間経ったときの電位は4.38Vであった。この電極を、十分に洗浄・乾燥し、ジメチルカーボネートを除去した。この電極を2mm角程度に裁断して、最大発熱速度測定用正極を作製した。

【0046】最大発熱速度測定

アルゴン雰囲気下で、上記調製した非水電解液0.3mlと最大発熱速度測定用正極1.00gとを混合し、測定サンプルを作製した。測定は、COLUMBIA SCIENTIFIC社のARCTM(Accelerating Rate Calorimeter)を使用して、定法によって行った。測定温度範囲は、40~350℃とした。なお、発熱速度とは、単位時間あたりのサンプルの自己温度上昇分を表し、最大発熱速度とは測定期間中の発熱速度の最大値である。

【0047】

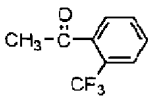
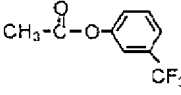
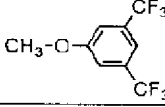


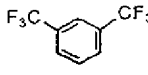
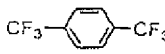
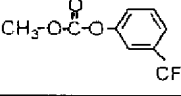

【実施例2~8】実施例1において、使用するフッ素含有芳香族化合物を表1に示すものにした以外は、実施例1と同様に非水電解液を調製し、最大発熱速度を測定した。

【0048】

【比較例1】実施例1において、使用するフッ素含有芳香族化合物を表1に示すものにした以外は、実施例1と同様に非水電解液を調製し、最大発熱速度を測定した。

【0049】結果を表1に示す。

【表1】

	フッ素含有 芳香族化合物	溶媒組成(重量比)			最大発熱速度 (°C/min)
		EC	DMC	フッ素化合物	
実施例1		30	30	40	8
実施例2		30	30	40	10
実施例3		30	30	40	10
実施例4		30	30	40	7
実施例5		30	30	40	8
実施例6		30	30	40	8
実施例7		30	30	40	8
実施例8		30	30	40	10
実施例9		30	30	40	5
比較例1	使用せず	0	100	—	100以上

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の非水電解液二次電池の一実施例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

1・・・負極
2・・・正極
3・・・セパレータ
4・・・絶縁板

5・・・電池缶
6・・・封口ガスケット
7・・・電池蓋
8・・・電流遮断用薄板
9・・・負極集電体
10・・・正極集電体
11・・・負極リード
12・・・正極リード

【圖1】

